

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤1

Int. Cl. 2:

C 08 F 220/00

D 06 N 3/00

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES PATENTAMT



Behördenstempel

DT 27 26 806 A 1

①1

Offenlegungsschrift

27 26 806

②1

Aktenzeichen:

P 27 26 806.0

②2

Anmeldetag:

14. 6. 77

④3

Offenlegungstag:

29. 12. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

17. 6. 76 USA 697171

⑤4

Bezeichnung:

Acryllatex

⑦1

Anmelder:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter:

Deufel, P., Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.rer.nat.;
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W., Dipl.-Phys.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2

Erfinder:

Plamondon, Joseph Edward, Holland;
Wilber, William Robert, Quakertown; Goth, Stephen, Southampton;
Pa. (V.St.A.)

DT 27 26 806 A 1

- 1 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Acryllatex, dadurch gekennzeichnet, daß seine Teilchen aus 30 bis 60 Gew.-% eines Polymerkerns und 70 bis 40 Gew.-% einer Polymerschale bestehen, wobei der Kern durch Emulsionspolymerisation einer ersten Monomerzubereitung gebildet wird, die aus folgenden Bestandteilen besteht:

- (a) einer größeren Menge eines Hauptmonomersystems und
- (b) einer kleineren Menge eines vernetzenden Monomersystems aus
 - (1) wenigstens 0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomerzubereitung, eines durch Pfropfen vernetzenden Monomeren oder eines aktiven vernetzenden Monomeren, und
 - (2) wenigstens 4 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, eines latenten vernetzenden Monomeren, und

die Schale auf dem Kern durch Emulsionspolymerisation einer zweiten Monomerzubereitung in Gegenwart des Kerns gebildet wird, wobei die zweite Monomerzusammensetzung aus folgenden Bestandteilen besteht:

- (a) einer größeren Menge eines Hauptmonomersystems und
- (b) einer kleineren Menge eines latenten vernetzenden Monomeren,

wobei die Monomeren der ersten Monomerzubereitung zur Erzielung eines T_g -Wertes in dem Kern von -20°C oder darunter und die Monomeren der zweiten Monomerzubereitung zur Erzielung eines T_g -Wertes in der Schale von ungefähr 60 bis ungefähr -10°C ausgewählt werden.

2. Acryllatex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das latente vernetzende Monomere aus Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder einer Mischung aus zwei oder mehreren dieser Substanzen

besteht.

3. Acryllatex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das durch Aufpfropfen vernetzende Monomere ein Allyl-, Methallyl- oder Crotylester einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure ist.
4. Acryllatex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aktive vernetzende Monomere ein α, β -äthylenisch ungesättigter Monocarbonsäureester eines mehrwertigen Alkohols ist.
5. Acryllatex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Hauptmonomersysteme wenigstens ein C_1 - C_8 -Alkylacrylat oder eine Mischung aus wenigstens einem C_1 - C_8 -Alkylacrylat und wenigstens einem anderen äthylenisch ungesättigten Monomeren, das mit dem Alkylacrylat copolymerisierbar ist, aufweisen.
6. Acryllatex nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylacrylat aus Butylacrylat besteht und die anderen Monomeren aus Methylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid und/oder Itaconsäure bestehen.
7. Acryllatex nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Monomerzubereitung aus folgenden Bestandteilen besteht:
 - 70 bis 95 Gew.-% eines C_1 - C_8 -Alkylacrylats,
 - 0 bis 15 Gew.-% eines C_1 - C_8 -Alkylmethacrylats,
 - 4 bis 10 Gew.-% Acrylamid oder Methacrylamid,
 - 1 bis 5 Gew.-% Allylmethacrylat sowie
 - 0 bis 2 Gew.-% Itaconsäure,und die zweite Monomerzubereitung aus folgenden Bestandteilen besteht:
 - 40 bis 70 Gew.-% eines C_1 - C_8 -Alkylacrylats,
 - 20 bis 50 Gew.-% eines C_1 - C_8 -Alkylmethacrylats,

2 bis 10 Gew.-% n-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder einer Mischung aus Acrylamid und N-Methylolacrylamid oder einer Mischung aus Methacrylamid und N-Methylolmethacrylamid sowie
0 bis 2 Gew.-% Itaconsäure.

8. Verwendung eines Acryllatex gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zur Behandlung eines Substrats, vorzugsweise aus Leder, einem Lederersatz, einer gewebten, gewirkten oder nichtgewebten Ware, insbesondere als direkter Überzug oder als Übertragungsüberzug, gegebenenfalls mit einer zerstoßenen Schaumschicht zwischen dem Substrat und dem Überzug.

MÜLLER-BORÉ · DEUFEL · SCHÖN · HERTEL

PATENTANWÄLTE

2726806

4

DR. WOLFGANG MÜLLER-BORÉ
(PATENTANWALT VON 1927 - 1975)
DR. PAUL DEUFEL, DIPL.-CHEM.
DR. ALFRED SCHÖN, DIPL.-CHEM.
WERNER HERTEL, DIPL.-PHYS.

S/R 14-147

Rohm and Haas Company,
Independence Mall West,
Philadelphia, Pa. 19105, USA.

Acryllatex

709852/0911

8 MÜNCHEN 80 · SIEBERTSTR. 4 · POSTFACH 860720 · KADEL: MUEBOPAT · TEL. (089) 474005 · TELEX 5-24285

Die Erfindung betrifft Latexzubereitungen sowie ihre Anwendung auf Textilmaterialien zur Verbesserung deren Tieftemperatureigenschaften.

Unter dem Begriff "Textilmaterialien" sollen auch Leder und Vliesstoffe verstanden werden.

Es ist eine Vielzahl von Harzlatices bekannt, die sich als Ausrüstungsüberzüge, Bindemittel, Klebstoffe, Unterlagen, Übertragungsfilme sowie Zwischenschichten für eine Vielzahl von textilen Anwendungsgebieten eignen, es fehlt jedoch ein Textilharz des Acryllatextyps, das allein oder zusammen mit anderen Materialien, die im Zusammenhang mit Textilien eingesetzt werden, eine Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Rißbildung bei tiefen Temperaturen, wie sie oft auftreten, besitzt. Beispielsweise müssen Bekleidungsgegenstände sowie Schuhoberteile, insbesondere Polster für Automobile, geschmeidig und anpassungsfähig sein und eine Widerstandsfähigkeit gegenüber Schlag und Abrieb besitzen. Ferner dürfen sie an der Oberfläche nicht kleben und blockieren, und zwar nicht nur bei Zimmertemperatur und den höchsten Anwendungstemperaturen, sondern auch bei tiefen Temperaturen, wie sie manchmal während der Verwendung, des Transports oder der Lagerung auftreten, wobei derartige Temperaturen in der Größenordnung von ungefähr -20°C und insbesondere -30°C und darunter liegen. Es sind Textilharze verfügbar, welche diesen Anforderungen genügen. Allerdings entsprechen diese Harze dem Plastisol- oder Lösungspolymertyp und sind infolge der Gefahren wenig geeignet, die bei ihrer Aufbringung auf die jeweiligen Gegenstände auftreten, beispielsweise aufgrund der Feuergefahren bei der Verwendung von organischen Lösungsmitteln. Außerdem treten Gefahren beim Brennen von Textilien auf, die derartige Harze enthalten. Beispielsweise kann eine dichte Rauchentwicklung sowie die Entstehung schädlicher Dämpfe die Folge sein.

Acrylpolymerlatices besitzen gegenüber Plastisol- und Lösungspolymerharzsystemen als Textilarze herausragende Vorteile. Ihre wäßrige Natur ermöglicht eine sehr einfache Handhabung. Sie besitzen einen guten Griff, Festigkeit, Dauerfestigkeit, bedingen geringe Gefahren und sind billig und kommen ohne äußere Weichmacher aus. Darüber hinaus sind sie mit einer Vielzahl von Additiven, Färbemitteln sowie anderen Textilüberzugsmaterialien verträglich. Bisher konnte jedoch nicht die Fähigkeit erreicht werden, den Textilien gute Tieftemperatureigenschaften zu verleihen. Ein Maß für eine gute Tieftemperaturverträglichkeit ist eine "Kaltrißtemperatur" von -30°C oder darunter. Kaltrißmessungen geben die Fähigkeit eines Textilmaterials wieder, das mit einem Textilarz behandelt worden ist, einem Reißen beim Schlag oder beim Falten bei tiefen Temperaturen zu widerstehen. Jedoch auch dann, wenn ein Harz einem Textilmaterial eine gute Kaltrißwiderstandsfähigkeit verleiht, muß das behandelte Textil auch in anderer Hinsicht annehmbar sein, insbesondere im Hinblick auf eine geringe Klebewirkung auf der Oberfläche sowie in Bezug auf eine gute Schlag- und Abriebfestigkeit, wobei ferner eine gute Flexibilität bei allen Verwendungstemperaturen von Bedeutung ist. Die Erzielung eines geeigneten Ausgleichs zwischen allen diesen Eigenschaften ist weitgehend empirisch, wobei man bei Erzielung einer oder mehrerer dieser Eigenschaften nicht darauf schließen kann, daß auch die übrigen Eigenschaften zufriedenstellend sind.

Durch die Erfindung wird eine Acrylharzzubereitung zur Verfügung gestellt, wobei die Latexteilchen zu 30 bis 60 und vorzugsweise zu 45 bis 55 Gew.-% aus einem Polymerkern und zu 70 bis 40 und vorzugsweise zu 55 bis 45 Gew.-% aus einer Polymerschale bestehen, und wobei der Kern durch Emulsionspolymerisation einer ersten Monomierzubereitung gebildet wird, die im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen besteht:

a) einer größeren Menge eines Hauptmonomersystems und b) einer kleineren Menge eines vernetzenden Monomersystems aus

- (1) wenigstens 0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomerzubereitung, eines durch Aufpfropfen vernetzend wirkenden Monomeren oder eines aktiven vernetzenden Monomeren und
- (2) wenigstens 4 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomerzubereitung, eines latenten vernetzenden Monomeren, wobei die auf dem Kern gebildete Schale durch Emulsionspolymerisation einer zweiten Monomerzubereitung in Gegenwart des Kernpolymeren gebildet wird und die zweite Monomerzubereitung im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen besteht: a) einer größeren Menge eines Hauptmonomersystems und b) einer kleineren Menge eines latenten vernetzenden Monomeren, wobei die Monomeren der ersten Monomerzubereitung derartig ausgewählt werden, daß eine Glasübergangstemperatur (T_g) in dem Kern von -20°C oder darunter erzielt wird, und die Monomeren der zweiten Monomerzubereitung derartig ausgewählt werden, daß eine T_g in der Schale von ungefähr 60 bis ungefähr -10°C erzielt wird.

Die Acryllatice können auf Substrate nach verschiedenen Methoden aufgebracht werden, beispielsweise durch direktes Aufbringen, durch eine Filmübertragung, durch Lamination oder durch eine andere bekannte Methode.

Unter dem Begriff "Acryl" sollen ganz allgemeine Polymere verstanden werden, in denen wenigstens eines der Monomeren dem Acryl- oder Methacryltyp entspricht, wobei beispielsweise Säuren, Ester, Amide sowie substituierte Derivate davon in Frage kommen.

Die Monomeren, welche den Polymerkern des Heteropolymeren bilden, werden vorzugsweise in der Weise ausgewählt, daß eine Glasübergangstemperatur (T_g) in den Kern von -30°C oder darunter erzielt wird. Man nimmt an, daß der erhaltene kautschukartige Charakter des Kerns zusammen mit dem vernetzenden Charakter des Kerns und der Schale eine Erhöhung

709852/0911

der Reißwiderstandsfähigkeit und Flexibilität sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei tiefer Temperatur bedingt und auch die Schlagfestigkeit verbessert, die durch das fertige Polymere ausgeübt wird.

Das Kernpolymere wird durch Emulsionspolymerisation einer ersten Monomerzubereitung gebildet, die aus einer größeren Menge, d. h. mehr als 50 Gew.-% und vorzugsweise mehr als 80 Gew.-%, eines Hauptmonomersystems und einer kleineren Menge, d. h. weniger als 50 Gew.-%, eines vernetzenden Monomersystems besteht. Das Hauptmonomersystem enthält in typischer Weise ein C_1 - C_8 -Alkylacrylat, wobei die Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt ist, beispielsweise Äthylacrylat, Butylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat oder Mischungen davon. Ein Teil des Alkylacrylats, und zwar bis zu einem Maximum von ungefähr 20 Gew.-%, kann durch ein bezüglich des Alkylacrylats nicht vernetzendes monoäthylenisch ungesättigtes Monomeres mit einer α, β -Unsättigung ersetzt sein. Beispiele für derartige andere Monomere sind Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Acrylnitril, Vinylester, wie Vinylformiat, Vinylacetat und Vinylpropionat, sowie Mischungen aus Äthylen und derartigen Vinylestern, Alkylmethacrylsäureestern, Acryl- und Methacrylsäureestern von Alkoholäthern, wie Diäthylenglykolmonoäthyl- oder Monobutyläther, Styrol, Ringalkylstyrolen, wie o-, m- und p-Methylstyrol, α -Alkylstyrolen, wie α -Methylstyrol oder dgl., Mischungen aus Äthylen mit anderen α -Olefinen, wie Propylen, Butylen, Penten oder dgl., sowie Kombinationen aus Äthylen und Vinyläthern, wie Methylvinyläther, Äthylvinyläther, Vinyl-2-methoxyäthyläther, Vinyl-2-chloräthyläther oder dgl.

Von den vorstehend erwähnten Monomeren wird Butylacrylat besonders allein oder in Kombination mit kleineren Mengen Methylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid oder Itaconsäure bevorzugt, insbesondere in der Größenordnung von ungefähr 70 bis 95 Gew.-% Butylacrylat und ungefähr 1 bis 15 Gew.-% Methylmethacrylat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren in

709852/0911

der Monomerzubereitung, welche das Kernpolymere bildet.

Eine sorgfältige Auswahl des vernetzenden Monomersystems sowohl in der Kernmonomerzubereitung als auch in der Schalenmonomerzubereitung ist wichtig zur Erzielung des entsprechenden Ausgleichs der Eigenschaften von Geweben, die mit dem Heteropolymeren behandelt werden. Das vernetzende Monomersystem in der Monomerzubereitung, welches den Kern bildet, besteht aus folgenden Bestandteilen:

- 1) wenigstens ungefähr 0,5, beispielsweise 1 bis 6, Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomerzubereitung, eines durch Aufpfropfen vernetzend wirkenden Monomeren (graftlinking monomer) oder eines aktiven vernetzenden Monomeren, und
- 2) wenigstens ungefähr 4, beispielsweise 4 bis 10, Gew.-%, bezogen auf die gesamte Monomerzubereitung, eines latenten vernetzenden Monomeren.

Im allgemeinen sollte die Menge des durch Pfropfen vernetzend wirkenden oder aktiven vernetzenden Monomeren in der Kernmonomerzubereitung derart sein, daß eine ausreichende gegenseitige Unlöslichkeit der Kern- und Schalenpolymerzubereitungen zur Bildung eines echten Heteropolymeren erzielt wird, wobei nicht in ungeeigneter Weise die Dehnungseigenschaften des Heteropolymeren vermindert werden. Diese Menge hängt natürlich von den anderen Monomeren in den Monomerzubereitungen sowohl des Kerns als auch der Schale ab und kann entsprechend variiert werden.

Die Schalenmonomerzubereitung erfordert nur ein latentes Vernetzungsmittel. Bei der Polymerisation der Schalenmonomerzubereitung in Gegenwart des Kernpolymeren gelangt die Schalenpolymerzubereitung in einen innigen Kontakt mit dem Kern, wenn nicht sogar tatsächlich eine Vernetzung durch Pfropfen erfolgt, und zwar durch Kondensationsreaktionen, die mit den latenten vernetzenden Monomeren möglich sind, die in der Kern- und Schalenpolymerzubereitung vorliegen. Es hat den Anschein,

709852/0911

als ob die Schale merklich zu der guten Abriebswiderstandsfähigkeit, Trockenheit (geringes oder überhaupt kein Kleben), Lösungsmittelwiderstandsfähigkeit sowie Waschbarkeit der Textilien beiträgt, die mit dem Heteropolymeren behandelt worden sind, und zwar aufgrund entweder einer Vernetzung durch Aufpfropfen des Schalenpolymeren auf das Kernpolymere oder durch ein enges Anlegen der Schale auf dem Kern kurz vor einem tatsächlichen Vernetzen durch Pfropfen.

Unter dem Begriff "latentes vernetzendes Monomeres" ist ein polyfunktionelles Monomeres zu verstehen, wobei ein Teil der Funktionalität in die Copolymerisation mit anderen Monomeren in der Monomerzubereitung eingeht, welche den Kern oder die Schale bildet, während die Restfunktionalität eine Vernetzung des Polymerkerns oder der Polymerschale bei der anschließenden vollständigen Trocknung der Latexteilchen auf einem Textilsubstratmaterial, das damit behandelt worden ist, bedingt. Im allgemeinen handelt es sich bei derartigen latenten vernetzenden Monomeren um Amide oder N-Alkylolamide von α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Äthanolacrylamid, N-Propanolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Äthanolmethacrylamid, N-Methylolmaleimid, N-Methylolmaleamid, N-Methylolmaleaminsäure, N-Methylolmaleaminsäureester, N-Alkylolamide der vinylaromatischen Säuren, wie N-Methylol-p-vinylbenzamid oder dgl. Die bevorzugten Monomeren des N-Alkylolamidtyps sind infolge ihrer leichten Verfügbarkeit und aufgrund ihrer relativ niedrigen Kosten die N-Alkylolamide von α, β -monoolefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid. Andere bevorzugte latente vernetzende Monomersysteme sind Mischungen, wie äquimolare Mischungen aus Acrylamid und N-Methylolacrylamid oder Methacrylamid und N-Methylolacrylamid. Die latenten vernetzenden Monomeren sind dafür bekannt, daß sie den Zubereitungen, in welchen sie enthalten sind, selbsthärtende Eigenschaften verleihen. Die Härtung kann durch Umsetzung mit

709852/0911

einem aktiven Wasserstoff enthaltenden Harz erhöht werden, das den Beschichtungsformulierungen zugesetzt wird, welche die Kern- oder Schalenmonomerzubereitung enthalten, oder den Heteropolymeren, wie den Triazin/Formaldehyd- und Harnstoff/Formaldehyd-Harzen. In jedem Falle erfolgt eine vollständige Härtung nach erschöpfendem Trocknen der Zubereitungen auf den damit behandelten Textilsubstraten.

Unter dem Begriff "aktives vernetzendes Monomeres" ist ein polyfunktionelles Monomeres zu verstehen, das eine Polymerzubereitung während der anfänglichen Bildung vernetzt. Ein anschließendes Trocknen oder eine andere Härtungsmethode sind nicht erforderlich. Monomere dieses Typs sind bekannt und bestehen aus Monomeren, wobei die Funktionalität von im wesentlich äquivalenter Reaktivität ist, so daß eine gleichmäßige Vernetzung erfolgt. In typischer Weise enthalten derartige Monomere wenigstens zwei additionspolymerisierbare Vinylidengruppen und sind α, β -äthylenisch ungesättigte Monocarbonsäureester mehrwertiger Alkohole, die vorzugsweise 2 bis 6 Estergruppen enthalten. Geeignete bevorzugte aktive vernetzende Monomere sind Alkylenglykoldiacrylate und -dimethacrylate, wie Äthylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldimethacrylat etc., 1,3-Glycerindimethacrylat, 1,1,1-Trimethylolpropandimethacrylat, 1,1,1-Trimethyloläthandiacrylat, Pentaerythrittrimethacrylat, 1,2,6-Hexantriacyrat, Sorbitpentamethacrylat etc. Andere geeignete Vernetzungsmittel sind Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylcrotonat, Vinylacrylat, Vinylacetylen, Trivinylbenzol, Triallylcyanurat, Divinylacetylen, Divinyläthan, Divinylsulfid, Divinyläther, Divinylsulfon, Hexatrien, Diallylcyanamid, Äthylenglykoldivinyläther, Diallylphthalat, Divinyldimethylsilan, Glycerintrivinyläther, Divinyladipat etc.

Unter dem Begriff "durch Aufpropfen vernetzend wirkendes Monomeres" ist ein polyfunktionelles Monomeres zu verstehen, wobei die Funktionalität eine unterschiedliche Reaktivität besitzt. Dies bedingt, daß ein Teil der Funktionalität in die Bildung des Kernpolymeren eingeht und die zurückbleibende Funktionalität an dem Kernpolymeren hängt und dazu in der Lage ist, mit einer geeigneten Funktionalität der Schalenmonomerzubereitung zum Aufpropfen der Schale auf das Kernpolymere zu reagieren. In typischer Weise weisen die durch Aufpropfen vernetzend wirkenden Monomeren wenigstens zwei copolymerisierbare äthylenisch ungesättigte Bindungen auf, die mit erheblich verschiedenen Geschwindigkeiten reagieren und aus Allylester von α, β -ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit endständiger äthylenischer Unsättigung bestehen. Typische geeignete Ester sind die Allyl-, Methallyl- sowie Crotylester von α, β -ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat sowie Diallylitaconat.

Die Monomeren der Zubereitung, welche das Schalenpolymere bilden, können die gleichen sein wie die Monomeren der Kernpolymerzubereitung, sie können auch unterschiedlich sein, vorausgesetzt, daß die Glasübergangstemperatur in der Schale ungefähr 60 bis ungefähr -10°C und vorzugsweise ungefähr 25 bis ungefähr -10°C beträgt. Eine T_g in der Schale, die außerhalb dieses Bereiches liegt, macht das Heteropolymere ungeeignet für eine Verwendung zur Behandlung von Textilien infolge eines steifen oder papierartigen Griffs sowie einer schlechten Flexibilität. Ein T_g -Wert zwischen 25 und 60°C kann jedoch, obwohl das Material etwas härter ist, als dies für viele Anwendungszwecke oder Stellen nötig ist, in wärmeren oder fortdauernd heißen Klimata tolerierbar sein.

Die Menge des oder der vernetzenden Monomeren der Monomerzubereitung für die zweite Schale beträgt wenigstens ungefähr 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zweiten Monomerzubereitung. Ein geeigneter Bereich liegt zwischen 2 und

709852/0911

10 und vorzugsweise zwischen 5 und 8 %.

Die T_g der Kernpolymerzubereitung sowie der Schalenzubereitung sind in bekannter Weise entweder experimentell oder durch Berechnung ermittelbar. Das Verfahren der Ermittlung der T_g auf der Basis der T_g von Homopolymeren der einzelnen Monomeren wird von Fox in "Bull. Am. Physics Soc." 1, 3, Seite 123 (1956) beschrieben. Beispiele für die T_g der Homopolymeren, die derartige Berechnungen ermöglichen, sind folgende:

<u>Homopolymeres von</u>	<u>T_g</u>
n-Octylacrylat	-80°C
n-Decylmethacrylat	-60°C
2-Äthylhexylacrylat	-70°C
Octylmethacrylat	-20°C
n-Tetradecylmethacrylat	9°C
Methylacrylat	9°C
n-Tetradecylacrylat	20°C
Methylmethacrylat	105°C
Acrylsäure	106°C

Die Monomeren können in der Weise ausgewählt werden, daß die entsprechende T_g unter Anwendung der "Rohm and Haas Acrylglas-temperaturanalyser"-Publication CM-24L/cb der Rohm and Haas Company, Philadelphia, Pennsylvania, erhalten wird.

Die Heteropolymerzubereitungen werden durch Emulsionspolymerisationsmethoden auf der Basis einer Zweistufenpolymerisation durch allmähliche Zugabe der Monomeremulsionen während jeder der zwei Stufen hergestellt. Es ist vorteilhaft, die Reaktion in jeder Stufe in herkömmlicher Weise zu initiieren und katalysieren. Der Initiator wird entweder thermisch oder durch eine Redox-Reaktion aktiviert, wobei eine thermische Initiierung im Hinblick auf die bessere Lagerungsfähigkeit der erhaltenen Polymeremulsion sowie den Ausgleich der Eigenschaften als Textilbehandlungsharz vorzuziehen ist. Die Latexteilchengröße sollte relativ klein sein und in der Größenordnung

709852/0911

von ungefähr 300 nm oder darunter, vorzugsweise in der Größenordnung von ungefähr 150 bis 200 nm, liegen. In bekannter Weise wird bei gleichem Polymergrundgerüst die Teilchengröße primär durch die Art und die Menge des Emulgiermittels gesteuert, das in jeder Stufe der Emulsionspolymerisation eingesetzt wird. Das Molekulargewicht der Heteropolymeren liegt im allgemeinen in der Größenordnung von ungefähr 70000 bis 2000000 und vorzugsweise ungefähr 250000 bis 1000000.

Die vorstehend beschriebenen Merkmale sowie anderen Merkmale der Zweistufenheteropolymeremulsionspolymerisation sind bekannt (vgl. beispielsweise die US-PS 3 812 205, 3 895 082, 3 461 188 sowie 3 457 209), mit Ausnahme der erwähnten kritischen Monomerauswahl.

Von der großen Vielzahl der Hauptmonomierzubereitungen, die zur Bildung des Kernpolymeren geeignet sind, seien die folgenden Zubereitungen erwähnt, wobei die Monomeren 91 % ausmachen:

- 76-91 BA/0-15 MMA
- 76-91 BA/0-15 AN
- 76-91 BA/0-15 St
- 46-91 BA/0-45 EA
- 74-91 BA/0-17 EMA
- 74-91 BA/0-17 HEMA
- 74-91 BA/0-17 HPMA
- 55-91 EHA/0-36 AN
- 55-91 EHA/0-36 MMA
- 56-86 BA/0-25 EA/0-10 MMA
- 70-91 BA/0-21 VA
- 46-91 BA/0-45 VC1₂
- 26 E/66 VA
- 58 Bd/33 St

Die vernetzenden Monomersysteme, die im Zusammenhang mit einem der vorstehend angegebenen Monomersysteme eingesetzt werden können, sind beispielsweise folgende Systeme, wobei die Monomeren insgesamt 9 % ausmachen:

4-8 MAM/1-4 ALMA/0-2 IA
4-8 NlMAM/1-4 ALMA/0-2 IA
4-8 MlMAM/1-4 EGDMA/0-2 IA
4-8 MlAM/1-4 EGDMA/0-2 IA
4-8 MlMAM/1-4 BDM/0-2 IA
4-8 MlAM/1-4 BDM/0-2 IA

Hauptmonomersysteme zur Herstellung des Schalenpolymeren sind beispielsweise folgende Systeme, wobei die Monomeren insgesamt 92 % ausmachen:

47-67 BA/25-45 MMA
47-67 BA/25-45 AN
47-67 BA/25-45 St
70-91 EA/1-22 MMA
40-65 BA/27-52 EMA
40-65 BA/27-52 HEMA
40-65 BA/27-52 HPMa
32-50 EHA/41-60 AN
32-50 EHA/41-60 MMA
27-47 BA/10-50 EA/15-35 MMA
50 BA/42 VA
15 E/77 VA
50 EA/42 VC1₂
40 Bd/52 St

Vernetzende Monomersysteme, die in der Schalenmonomerzubereitung eingesetzt werden können, enthaltende folgende Monomere (insgesamt 6 bis 8 %):

709852/0911

6-8 MlMAM/0-2 IA
6-8 MlAM/0-2 IA
2-6 MlMAM/6-2 MAM/0-2 IA
2-6 MlAM/6-2 AM/0-2 IA

Die vorstehend angegebenen Monomerabkürzungen weisen folgende Bedeutungen auf:

BA: Butylacrylat	MMA: Methylmethacrylat
St: Styrol	EMA: Äthylmethacrylat
VA: Vinylacetat	HEMA: Hydroxyäthylmethacrylat
E: Äthylen	EHA: 2-Äthylhexylacrylat
Bd: Butadien	HPMA: Hydroxypropylmethacrylat
IA: Itaconsäure	VCl ₂ : Vinylidenchlorid
AM: Acrylamid	BDM: Butylendimethacrylat
AN: Acrylnitril	AlMA: Allylmethacrylat
EA: Äthylacrylat	EGDMA: Äthylenglykoldimethacrylat
MlMAM: N-Methylolmethacrylamid	MAM: Methacrylamid
MlAM: N-Methylolacrylamid	

Ein bevorzugtes Heteropolymeres wird aus einer ersten Monomerzubereitung aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

70 bis 95 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylacrylats,
0 bis 15 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylmethacrylats,
4 bis 10 Gew.-% Acrylamid oder Methacrylamid,
1 bis 5 Gew.-% Allylmethacrylat sowie
0 bis 2 Gew.-% Itaconsäure

sowie einer zweiten Monomerzubereitung aus

40 bis 70 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylacrylats,
20 bis 50 Gew.-% eines C₁-C₈-Alkylmethacrylats,
2 bis 10 Gew.-% N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid oder einer Mischung aus Acrylamid und N-Methylolacrylamid oder einer Mischung aus Methacrylamid und N-Methylolmethacrylamid sowie
0 bis 2 Gew.-% Itaconsäure.

709852/0911

Die erfindungsgemäßen Heteropolymerlatices können auf jede Textilware zur Gewinnung einer Vielzahl wertvoller Textilgegenstände aufgebracht werden. Gemäß einer Ausführungsform wird das Heteropolymere als Gießübertragungsfilm verwendet, der mit einem Klebstoff auf eine geeignete Ware bei der Herstellung von Polstermaterialien laminiert wird. Der Klebstoff kann in einem derartigen Falle ein bekannter Klebstoff sein, der sich zum Verbinden von Acrylfilmen mit Textilwaren eignet. Vorzugsweise handelt es sich um einen Schaum, der auf das Substrat in Form eines geschäumten Acryllatex aufgebracht wird.

Ein derartiger Schaum ist ein latent vernetzbarer Acrylpolymerlatex auf der Basis von Monomeren, die eine geeignete T_g ergeben, so daß der Schaum nicht in ungeeigneter Weise die Ware versteift. Der Acrylpolymerlatex kann mechanisch geschäumt werden. Der Schaum kann auch durch Zugabe eines Schäumungsmittels erzeugt werden. Vorzugsweise enthält der Schaum ferner ein Schaumstabilisierungsmittel und wird auf die Ware in einer Naßschaumdicke von ungefähr 250 bis 400 μ (10 bis 150 mils) aufgebracht und ohne Vernetzung getrocknet. Während des Trocknens kann der Schaum bis zu ungefähr 30 % oder darüber je nach seiner Dichte in feuchtem Zustand schrumpfen. Der Schaum wird dann bis zu einer Dicke von ungefähr 5 bis 25 % seiner Trockendicke zerstoßen. Das Zerstoßen kann auch solange zurückgestellt werden, bis der obere Heteropolymerfilm aufgebracht worden ist.

Ein derartiger oberer Film wird normalerweise in der Weise gebildet, daß der hitzehärtbare Heteropolymerlatex auf ein Trennpapier aufgebracht wird, die Masse ohne Hitزهärtung getrocknet wird, der Film, während er sich noch auf dem Trennpapier befindet, auf den Schaum aufgebracht wird, worauf der Schaum und der obere Film miteinander bei einem geeigneten Druck sowie bei einer geeigneten Temperatur unter Zerstoßen, Verfestigung und Hitزهärtung der Materialien miteinander laminiert werden. Vorzugsweise wird das

709852/0911

Trennpapier vor der Laminierung entfernt. Der Heteropolymerfilm bildet auf diese Weise eine sehr wirksame Abriebschicht über dem zerstoßenen Schaum. Für diesen Zweck ist ein oberer Film mit einer Dicke in der Größenordnung von ungefähr 2,5 bis 125 μ und vorzugsweise 37 bis 62 μ (0,1 bis 5 bzw. 1,5 bis 2,5 mils) geeignet.

Die vorstehend angegebenen Details sowie andere Details bezüglich laminierter Textilwaren, für welche ein erfindungsgemäßes Heteropolymeres als oberer Film über einen zerstoßenen Schaum verwendet werden kann, findet man in der US-Reissue Patentschrift 28 682.

Erfindungsgemäße vergossene Heteropolymerfilme können auch mit anderen geeigneten Substraten unter Einsatz anderer Klebstofftypen, und zwar geschäumt oder nicht geschäumt, verbunden werden. Derartige Klebstoffe sind bekannt. Es handelt sich beispielsweise um verschiedene andere Acrylpolymerer, wie Acrylnitril, sowie Nichtacrylmaterialien, wie beispielsweise Styrol/Butadien, Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Vinylchlorid/Äthylen-Copolymere, verschiedene Urethanpolymere oder dgl. Geschäumte Klebstoffe werden im allgemeinen bevorzugt. Von diesen werden die Typen auf Wasserbasis besonders bevorzugt, da sie weniger in das Substrat eindringen. Eine derartige Eindringung kann eine unerwünschte Versteifung der Ware zur Folge haben.

Die erfindungsgemäßen Heteropolymerlatices eignen sich ferner für eine direkte Aufbringung in geschäumter oder nichtgeschäumter Form auf verschiedene Substrattypen, beispielsweise gewebte Waren, nichtgewebte Waren sowie gewirkte Waren. Der Latex kann auf die Waren in jeder geeigneten Weise aufgebracht werden, beispielsweise durch Aufsprühen, Eintauchen, Walzenübertragen, Aufrakeln oder dgl. Im Falle einer Behandlung von Vliesstoffen können ebenfalls an sich bekannte Methoden verwendet werden, beispielsweise die Methoden, Waren und Vorrichtungen, wie sie in der US-PS 3 157 562

709852/0911

beschrieben werden. Eine Konzentration des Polymeren in dem Latex von ungefähr 10 bis 70 Gew.-% und vorzugsweise ungefähr 40 bis 60 Gew.-% ist geeignet.

In den US-PS 3 607 341 und 3 713 868 werden weitere Textilbehandlungsmethoden unter Einsatz von geschäumten Acryllatexzubereitungen beschrieben. Eine Verwendung der erfindungsgemäßen Heteropolymeren anstelle der dort beschriebenen Polymeren ergibt verbesserte Tieftemperatureigenschaften.

Die erfindungsgemäßen Heteropolymerlatices eignen sich auch als Ausrüstungsüberzüge für Leder oder lederähnliche Substrate durch direkte Aufbringung der Latices auf die Substrate oder durch Anwendung eines zerstoßenen Schaums nach der in der US-PS 3 919 451 beschriebenen Methode. In dem letzteren Falle kann das Heteropolymere auch das Polymere der Schaumzwischen-schicht bilden.

Unabhängig davon, ob eine Verwendung als Zwischenschicht oder als obere Schicht vorgesehen ist, können die erfindungsgemäßen Heteropolymeren noch mit verschiedenen Materialien zur Erzielung weiterer Verbesserungen überzogen werden, beispielsweise zur Beseitigung einer restlichen Klebrigkeit oder zur Herabsetzung der Neigung zu einem Verschmutzen. Derartige Überzüge sind bekannt, insbesondere auf dem Gebiet der Lederausrüstung. Sie bestehen im allgemeinen aus polymeren Materialien mit relativ hartem Charakter. Die Überzugsharze können Latices oder Überzüge auf der Basis von organischen Lösungsmitteln sein, wobei es sich um bekannte Typen handelt, beispielsweise Acrylmaterien, Urethane, Polyvinylchloride, Celluloseacetat-Butyrate sowie Kombinationen davon.

Die Heteropolymerdispersionen können alle Additive enthalten, die zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften geeignet sind, beispielsweise UV-Stabilisierungsmittel, Silikon-freisetzende Säuren, Entschäumer, Pigmente, Verlaufmittel, Eindickungsmittel, Schutzmittel, Wärme- oder Schaumstabilisierungsmittel oder dgl.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teil- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben ist, auf das Gewicht.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Substrat, wie ein Textilmaterial, zur Verfügung gestellt, das mit einem erfindungsgemäßen Acryllatex behandelt worden ist. Beispiele für geeignete Substrate sind Leder sowie Lederersatzmaterialien, Textilmaterialien sowie Vliesstoffe. Vorzugsweise werden die Latices auf die Substrate durch direktes Beschichten oder Übertragungsbeschichten aufgebracht. Die Substrate können ferner eine zerstoßene Schaumschicht zwischen dem Substrat und dem Überzug aufweisen.

Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden Artikel zur Verfügung gestellt, die aus einem derartigen überzogenen Substrat bestehen, ferner Artikel, die eine Trennfolie, vorzugsweise ein mit Silikon behandeltes Trennpapier, aufweisen, auf dem sich ein getrockneter Film eines Acryllatex gemäß vorliegender Erfindung befindet.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht ein Verfahren vor, welches darin besteht, ein Substrat mit einem erfindungsgemäßen Acryllatex zu behandeln und den Latex auf dem Substrat zu trocknen oder trocknen zu lassen. Bei der Durchführung dieses Verfahrens kann das Substrat vor der Aufbringung des Acryllatex mit einem zerstoßenen Schaum beschichtet werden, der aus einer Polymeremulsion hergestellt wird. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren, welches darin besteht, ein Substrat mit einer geschäumten Polymer-

709852/0911

emulsion zu beschichten, die geschäumte Emulsion kurz vor der Härtung zu trocknen oder trocknen zu lassen, einen trockenen Film aufzubringen, der aus einem erfindungsgemäßen Acryllatex hergestellt worden ist, und die geschäumte Polymeremulsion und den Film auf das Substrat zu laminieren.

Die folgenden Beispiele erläutern einige bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung. Alle Teil- und Prozentangaben beziehen sich, sofern nicht anders angegeben ist, auf das Gewicht.

Beispiel 1

Herstellung einer Heteropolymeremulsion

Die folgenden Monomeremulsionen I und II werden hergestellt:

	<u>Monomeremulsion</u>	
	<u>I</u>	<u>II</u>
Natriumlaurylsulfat (28 %)	36,9 g	36,9 g
Wasser	498,0 ml	269,0 ml
Methacrylamid (MAM)	76,16 g	---
M-Methylolmethacrylamid (25 %)		
(MlMAM)	---	304,64 g
Itaconsäure (IA)	10,88 g	10,88 g
Butylacrylat (BA)	935,68 g	620,16 g
Methylmethacrylat (MMA)	54,4 g	380,80 g
Allylmethacrylat (AlMA)	10,88 g	---

In ein geeignetes Reaktionsgefäß werden 3,885 g Natriumlaurylsulfat (28 %) und 625 ml Wasser gegeben. Die Mischung wird auf 80°C unter Stickstoffspülung erhitzt. Eine Stickstoffabschirmung wird während der gesamten folgenden Polymerisation aufrechterhalten. Der Mischung wird dann eine Katalysatorlösung aus 3,81 g Natriumpersulfat in 26 ml Wasser zugesetzt. Die Polymerisation beginnt und die Temperatur steigt auf ungefähr 5°C. Ungefähr 5 bis 10 Minuten später werden die Monomeremulsion I und 122 ml

709852/0911

einer Katalysatorlösung von 3,81 g Natriumpersulfat in 244 ml Wasser allmählich während einer Zeitspanne von 1 1/2 Stunden bei 80 bis 86°C zugesetzt. Nach der Zugabe wird die Charge auf 80 bis 85°C während einer Zeitspanne von 1 Stunde gehalten. Die Monomeremulsion II wird dann zusammen mit dem Rest der Katalysatorlösung während einer Zeitspanne von 1 1/2 Stunden bei 80 bis 86°C zugesetzt. Die Reaktion wird 30 Minuten bei 80 bis 86°C gehalten, worauf sich ein Abkühlen auf 55°C und die Zugabe einer ersten Chaser-Katalysatorlösung, die 10 ml eines 0,15 %igen $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 1,0 g tert.-Butylhydroperoxid in 7 ml Wasser und 0,87 g Natriumformaldehydsulfoxylat in 17 ml Wasser enthält, anschließt. Es erfolgt eine ungefähr 1°C betragende exotherme Reaktion. 15 Minuten später wird eine zweite Chaser-Katalysatorlösung (wie der erste Chaser, mit Ausnahme, daß die $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ -Lösung fehlt) zugesetzt. Eine dritte Chaser-Katalysatorlösung (wie der zweite Chaser) wird 15 Minuten später zugesetzt, worauf die Reaktionsmischung während einer Zeitspanne von 15 Minuten sich selbst überlassen, abgekühlt und filtriert wird.

Der erhaltene Heteropolymerlatex wird wie folgt charakterisiert:

Zusammensetzung:

Kernpolymeres: BA/MMA/MAM/AlMA/IA, 86/5/7/1/1 (Gew.-%)

Schalenpolymeres: BA/MMA/MlMAM/IA, 57/35/7/1 (Gew.-%)

Gewichtsverhältnis Kern/Schale: 50/50;

Feststoffe: 48,8 %

Beispiele 2 bis 3

Es werden Polymeremulsionen mit folgenden Zusammensetzungen (Tabelle I) hergestellt, wobei die Monomerabkürzungen Beispiel 1 entsprechen und EGDMA für Äthylenglykoldimethacrylat steht. Die Herstellung erfolgt im wesentlichen wie in Bei-

spiel 1 (thermisch), mit Ausnahme des Beispiels 3, bei dem es sich um einen Redox-Prozeß handelt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	Polymerzusammensetzung (Kern/Schale)	% Fest- stoffe	Verhältnis Kern/Schale, %
2	85 BA/3 MMA/4 EDGMA/ 7 MIMAM/ 1 IA//57 BA/35 MMA/7 MIMAM/1 IA	48,9	50/50
3	86 BA/5 MMA/1 ALMA/7 MAM/ 1 IA//57 BA/35 MMA/7 MIMAM/1 IA	50,0	40/60

Beispiel 4

A. Herstellung von Warenproben

Die Polymeremulsionen der Beispiele 1 bis 3 werden jeweils auf eine Textilware in der folgenden Weise aufgebracht:

Die Acrylpolymeremulsion wird auf einen Feststoffgehalt von 50 % eingestellt, auf ein mit Silikon überzogenes Trennpapier aufgegossen und während einer Zeitspanne von 2 Minuten bei 80°C zur Gewinnung eines Films mit einer Dicke von 50 µ getrocknet.

Eine Acrylpolymeremulsion aus 96 Teilen Butylacrylat, 2 Teilen Acrylamid und 2 Teilen N-Methylolacrylamid wird hergestellt und in die folgende Formulierung mit einem Gesamt-feststoffgehalt von 46,8 % eingemischt:

709852/0911

	<u>Bestandteil</u>	<u>Feststoffe</u>
Polymeremulsion	200	92
Titandioxid	25	25
Melaminformaldehydharz (Aerotex MW, American Cyanamid Co.)	4,6	3,7
Ammoniumstearat	14	4,6
Wasser	20	---
Ammoniumhydroxid (28 %)	<u>4</u>	<u>---</u>
	267,6	125,3

Aus der vorstehenden Formulierung werden Schäume durch Einblasen von Luft in die Formulierung unter Verwendung eines Kitchen-aid Mixers (Modell C) bis zur Einstellung einer Dichte in feuchtem Zustand von $0,15 \text{ g/cm}^3$ hergestellt. Der Schaum wird dann auf einen Baumwollkörper zur Einstellung einer Dicke in feuchtem Zustand von 1500μ aufgebracht, worauf bei einer Temperatur von 120°C während einer Zeitspanne von 5 Minuten getrocknet wird. Der auf einem Trennpapier in einer Dicke von 50μ vorgegossene Film wird dann mit der Filmseite auf den getrockneten Schaum aufgebracht, worauf das gesamte Gefüge zwischen Prägeplatten während einer Zeitspanne von 3 Sekunden bei 80°C sowie unter einem Druck von 30 t zerstoßen und laminiert wird. Das Trennpapier wird dann abgeschält und der Verbund während einer Zeitspanne von 5 Minuten bei 150°C gehärtet. Das Ergebnis ist eine mit einem zerstoßenen Schaum überzogene Textilware, die als oberen Film ein Heteropolymeremulsionspolymeres gemäß den Beispielen 1 bis 3 aufweist.

B. Eigenschaften von Warenproben

Die in der vorstehend beschriebenen Weise hergestellten Warenproben weisen jeweils einen Griff, ein Drapiervermögen sowie eine Schlagfestigkeit auf, die für eine Textilanwendung erforderlich ist. Insbesondere sind die Materialien geeignet für eine Verwendung in Polsterwaren infolge der folgenden Kombination von Eigenschaften:

709852/0911

Tabelle II

Waren- probe	Polymer, Beispiel Nr.	Oberflächen- klebrigkeit ⁽¹⁾	Bally Flex ⁽²⁾	Taber-Ab- rieb ⁽³⁾	Kaltriß- bildung ⁽⁴⁾
A	1	2	≥ 100000	ausgezeichnet	-35°C
B	2	2	≥ 100000	"	-35°C
C	3	1	≥ 100000	"	-35°C

Testmethoden

(1) Klebrigkeit: Eine 125 x 125 mm-Probe wird Seite an Seite sowie diagonal unter Bildung eines Dreiecks gefaltet. Ein Gewicht, das eine Kraft von 0,07 kg/cm² erzeugt, wird auf die Probe gelegt, die während einer Zeitspanne von 16 Stunden in einen Ofen mit einer Temperatur von 60°C eingebracht wird. Die Probe wird dann aus dem Ofen entnommen, worauf das Gewicht entfernt wird. Dann läßt man die Probe während einer Zeitspanne von 30 min abkühlen. Die Probe wird an einer Ecke erfaßt und in der folgenden Weise bewertet, wobei die Werte von 0, 1 und 2 annehmbare Werte sind:

- 0 = kein Kleben, die Probe entfaltet sich unter dem eigenen Gewicht;
- 1 = Probe entfaltet sich unter Schütteln;
- 2 = die Probe läßt sich leicht auseinanderziehen;
- 3 = mäßiges Kleben;
- 4 = starkes Kleben;
- 5 = starkes Kleben - Probe zerstört.

(2) Bally Flex: Ein Zimmertemperaturflexibilitätstest, der in "Society of Leather Technologists and Chemists" als Methode SLP-14 beschrieben wird. Die Werte geben die Anzahl der von der Probe überlebten Zyklen wieder. 100000 oder mehr Zyklen geben eine ausgezeichnete Wirkungsweise wieder.

709852/0911

(3) Taber-Abrieb: ASTM D-1175-71 unter Verwendung einer ^SH-18-Rades, 500 g Gewicht, 1000 Zyklen. Ein Verlust von 200 mg oder weniger bei einer Verwendung als Kleidungsstück oder als Polster ist annehmbar. Ein Verlust von 100 mg oder weniger bei einer Verwendung von Schuhobermaterial ist annehmbar.

(4) Kaltriß: ASTM D-1790-62, modifiziert wie folgt: Eine 25 x 75 mm-Probe wird in einen Kühlschrank gelegt, worauf man sie bei -1°C ins Gleichgewicht kommen läßt. Dann wird eine Schleife gebildet, wobei die Heteropolymerfilmseite nach außen gerichtet ist. Ein 1,8 kg-Gewicht wird aus einer Höhe von 225 mm auf den Rand der Schleife fallengelassen. Die Probe wird auf Risse untersucht. Die Temperatur wird in 10°F-Raten solange abgesenkt, bis ein Versagen festgestellt wird. Die tiefste Temperatur, bei welcher die Probe den Test besteht, wird als die Kaltrißtemperatur angegeben.

Beispiel 5

Direktes Beschichten von Waren, die mit zerstoßenem Schaum beschichtet sind

Eine Warenprobe wird nach der in Teil A von Beispiel 5 beschriebenen Weise hergestellt, mit der Ausnahme, daß der vorgegossene Heteropolymerüberzugsfilm fehlt. Der Acrylpolymer-schaum (Naßdicke ungefähr 1125 µ) wird getrocknet und bis zu einer Dicke von ungefähr 200 µ zerstoßen. Eine Heteropolymeremulsion, wie sie in Beispiel 1 beschrieben wird, wird dann mit einem Acryleindickungsmittel (Acrylsol ASE-60) bis zu einer Viskosität von ungefähr 3000 cps eingedickt, worauf ein nasser Überzug mit einer Dicke von 125 µ aus der Emulsion auf den zerstoßenen Schaum aufgebracht wird. Der Überzug wird 5 Minuten bei 115°C getrocknet und dann während einer Zeitspanne von 5 Minuten bei 150°C gehärtet. Das erhaltene Produkt eignet sich als Möbelpolstermaterial oder läßt sich auf andere synthetische Textilmaterialien anwenden.

Beispiel 6

Übertragungsbeschichtung einer Ware ohne zerstoßenen Schaum

Ein mit Silikon überzogenes Trennpapier wird über eine Walze mit einer Polymeremulsion gemäß den Beispielen 1 bis 3 bis zur Erzielung einer Dicke von 100 bis 125 μ mit einer Rakel beschichtet. Der Überzug wird bis zu einer B-Stufe und einer Filmdicke von ungefähr 50 μ in einem 3-Zonenofen mit folgender Temperaturverteilung getrocknet: Zone 1: 77°C, Zone 2: 88°C und Zone 3: 116°C. Unter Verwendung einer 3-Walzenumkehrwalzenbeschichtungsvorrichtung wird eine Acrylpolymeremulsion (Rhoplex TR-934-Polymeremulsion, die auf eine Viskosität von 10000 cps eingedickt worden ist) auf den getrockneten Film als Klebstoff aufgebracht. Ein Flockenstoff wird dann auf den nassen Klebstoff aufgelegt, wobei die Flockenseite nach unten zu liegen kommt, worauf der Verbund unter einem Druck von 4,2 bis 5,6 kg/cm² laminiert wird. Der Verbund wird dann in einem zweiten 3-Zonenofen unter Einhaltung folgender Temperaturen getrocknet und gehärtet: Zone 1: 104°C, Zone 2: 138°C und Zone 3: 166°C. Das Trennpapier wird anschließend abgezogen, worauf der Verbund aufgerollt wird. Die erhaltene überzogene Ware eignet sich für Polsterzwecke, Handtaschen sowie für andere Ledereinsatzzwecke und besitzt eine Kaltrißtemperatur von -29°C.

Beispiel 7

Beschichten von Leder

Ein korrigiertes Narbenlederpolstermaterial wird mit einer im Handel erhältlichen Standardgrundbeschichtungsformulierung behandelt und während einer Zeitspanne von 1 Stunde bei 50°C getrocknet. Eine Polymeremulsion, wie sie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben wird, wird in der folgenden Weise formuliert:

709852/0911

Polymeremulsion	80	Teile
Wasser	16	"
Leveller MA-65	2	"
Leveller MK-1	1	"
Ammoniumhydroxid (28 %)	1	"
Silikonemulsion	8	"

Die vermischte Emulsion wird auf das mit einem Grundüberzug überzogene Leder durch zweimaliges Aufsprühen aufgebracht und während einer Zeitspanne von 1 Stunde bei 50°C nach jedem Sprühen getrocknet. Es wird ein Gesamtüberzugsgewicht von ungefähr 2 g/0,09 m² aufgebracht. Die beschichtete Lederprobe wird dann mit einer Haarzellendruckwalze unter einem Druck von 35 kg/cm² bei einer Temperatur von 120°C sowie unter Einhaltung einer Verweilzeit von 3 Sekunden geprägt.

Beispiel 8

Verwendung als Dindemittel für Vliesstoffe

Eine Polymeremulsion, wie sie in den Beispielen 1 bis 3 beschrieben wird, wird auf einen Feststoffgehalt von 15 % verdünnt, worauf 0,5 % Ammoniumnitrat als Katalysator zugesetzt werden. Der Latex wird auf eine kardierte Reyon-Vliesbahn aufgebracht, die mit einer kleinen Menge Polyvinylalkohol verbunden worden ist und ungefähr 0,5 g/0,84 m² wiegt. Das Aufbringen erfolgt durch Imprägnieren (Sättigung) unter Verwendung eines Birch Brothers Padder, der unter einem Druck von 2,1 atü sowie mit einer Geschwindigkeit von 6,3 m pro Minute arbeitet. Die Feuchtigkeitsaufnahme der Emulsion beträgt ungefähr 150 %. Nach einem Trocknen bei Zimmertemperatur wird die Ware bei 150°C während einer Zeitspanne von 2 Minuten gehärtet. Das erhaltene Produkt eignet sich für eine Verwendung als Futtermaterial. Ist die Aufnahme an Emulsionsfeststoffen niedriger (< 100 %), dann eignet sich das Produkt beispielsweise als Abdeckmaterial für Windeln oder Damenbinden.

709852/0911

THIS PAGE BLANK (USPTO)